

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER VANADIUM(V)-KOMPLEXE, MIT BESONDERER RÜCKSICHT AUF IHRE ABSORPTIONSSPEKTREN

Von J. CSÁSZÁR und J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 31. Mai 1960)

Die Absorptionsspektren von 8-OH-Chinolin und Salizylalldoxim, ferner die ihrer V-Komplexe wurden, mit besonderen Rücksicht der Lösungsmittelwirkung, untersucht. Es wurde festgestellt:

1. Die Intensität der langwelligen Elektronenübersprungsbande in der Spektren der Ester des V(V)-Komplexes von 8-OH-Chinolin wächst in der Reihenfolge: methyl-äthyl-buthyl-propyl-amyl.

2. In Pyridin wandeln sich die Ester mit verschiedener Geschwindigkeit in eine Additionsverbindung um. Die Geschwindigkeit ändert sich in der Reihenfolge: methyl-äthyl-propyl-buthyl.

3. In Eisessig tritt bei 610 m μ eine sehr intensive Bande auf, deren Intensität mit Erhöhung der Wasserkonzentration linear abnimmt.

4. Das Absorptionsspektrum des Salicylalldoxim-Komplexes hat dieselbe Struktur, wie die des Spektrums des gebundenen Radikals.

5. Im Falle des V(V)-Komplexes von Salizylalldoxim konnte keine Esterbildung nachgewiesen werden; in Eisessig zersetzt sich der Komplex.

1. Einleitung

Es ist eine große Anzahl der Komplexverbindungen des Vanadiums als zweiten Gliedes der ersten Übergangsgruppe bekannt. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der V(II)-, V(III)-, V(IV)- und V(V)-Komplexe, ferner — mit Ausnahme der V(V)-Komplexe — auch ihre Absorptionsspektren, bzw. die Mechanismen ihrer Lichtabsorption wurden schon aus verschiedensten Gesichtspunkten untersucht.

Im Absorptionsspektrum des Aquo-Komplexes des V(II) Ions $[3d^3]$ sind drei Banden bei 12600, 18200 und 26500 K zu finden. Der Grundterm ist 4F . Wird die Wechselwirkung zwischen den F - und P -Termen vernachlässigt, so gibt eine Berechnung mit dem Wert $D_q=1260$ die Lagen der anderen zwei Banden in guter Näherung wieder [1].

Das Absorptionsspektrum der V(III)-Komplexe $[3d^2]$ enthält gleichfalls drei Banden [2], [3]; die ersten zwei Banden erscheinen bei 17200 bzw. 25000 K [4]—[7].

Mit der Lichtabsorption der V(IV)-Komplexe befaßte sich eingehend JÖRGENSEN, der festgestellt hat, daß z. B. sich die Symmetrie des Tartarat-

komplexes in einem so großen Maße von der regelmäßigen kubischen Symmetrie abweicht, da alle vier mögliche Banden auftreten ($K=11000$, 17100 , 18800 und 25300). Das Spektrum der säurigen Lösung des VO^{++} -Ions enthält bei 13100 K ein Maximum und bei 16000 K eine Inflexion [8].

Man befaßte sich mit den Absorptionsspektren der $V(V)$ -Komplexe $[3d^0]$ aus solchem Gesichtspunkte bisher noch nicht. Mit Berücksichtigung der Elektronenanordnung des Zentralions, wird der Grundterm 1S bei keiner Symmetrieart sich aufspalten, und im Absorptionsspektrum werden keine Term-aufspaltungsbanden auftreten. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um die physikalisch-chemischen Eigenschaften zweier Chelatkomplexe des $V(V)$ -Ions, mit besonderer Rücksicht auf ihre Absorptionsspektren bzw. auf die beiden Spektren vorkommenden Lösungsmittelwirkungen.

2. Beschreibung der experimentellen Ergebnissen

A) *Absorptionsspektren der gebundenen Liganden.* Da das Absorptionsspektrum des Komplexes unter Anwendung verschiedenster Lösungsmitteln ausgemessen wurde, war es zweckmäßig, auch im Falle der gebundenen Liganden ähnlicher Weise zu verfahren.

Tabelle I

Ligand	Lösungsmittel	$m\mu$ und $\log \epsilon$		
Oxin	Äthylalkohol	—	315 (3,39)	242 (4,59)
	Äthylalkohol + 0,5 M HCl	365 (3,29)	315 (3,19)	253 (4,72)
	Äthylalkohol + 0,5 M NaOH	354 (3,73)	—	257 (4,60)
	Pyridin	—	320 (3,43)	—
	Äthylendiamin	385 (3,26)	342 (3,38)	—
	Eisessig	350 (3,18)	315 (3,20)	254 (4,53)
SaOx	Äthylalkohol	—	308 (3,69)	257 (4,14)
	Äthylalkohol + 0,5 M HCl	—	307 (3,60)	257 (4,10)
	Äthylalkohol + 0,5 M NaOH	340 (4,00)	—	268 (4,04)
	Pyridin	—	308 (3,69)	—
	Äthylendiamin	362 (3,88)	[325 (3,65)]	—
	Eisessig	—	308 (3,59)	258 (4,09)

Die Absorptionskurve der alkoholischen Lösung, des 8-OH-Chinolins (Oxin) enthält bei 315 , 242 und 217 $m\mu$ drei Banden [9], die auf Grund der Theorie der orientierten Lichtabsorption erklärt [10] und den y -, x' - und y' -Erregungen zugeordnet werden können [11]. In säurer Lösung bindet das N-atom ein Proton, die Ionisation der OH-Gruppe wird zurückgedrängt, weswegen die Mesomerie des O-Atoms weniger wahrscheinlich ist [11]; die x - (365 $m\mu$) und y - (315 $m\mu$) Banden treten getrennt auf [9]. In basischer Lösung ist die Trennung sehr gering [9] und die Banden verschieben sich in Richtung der längeren Wellen (Tabelle 1). Im Wesentlichen kann ähnliches

auch bezüglich der in Eisessig, Pyridin und Äthylendiamin ausgemessenen Spektren festgestellt werden (Fig. 1, Kurven 1, 2 und 3).

Die Absorptionskurve der alkoholischen Lösung des Salizylalldoxims (SAO) enthält bei 308 und 257 $m\mu$ zwei scharfe Banden [12], deren Lage bei saurer Lösung und auch im Pyridin praktisch ungeändert bleibt (Fig. 2, Kurven 4, 5, 7 und 9). Die kurzwellige Bande verschmelzt sich stark in NaOH mit einer gleichzeitigen Extinktionsverminderung, wahrscheinlich wegen der Bildung von Na-Salz oder Na-Chelat [13].

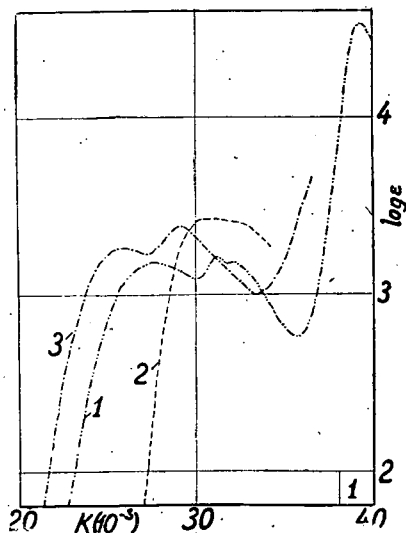


Fig. 1. Kurve 1: Oxin in Eisessig ($cc = 0,000552$); Kurve 2: Oxin in Pyridin ($cc = 0,000552$); Kurve 3: Oxin in Äthylendiamin ($cc = 0,000552$)

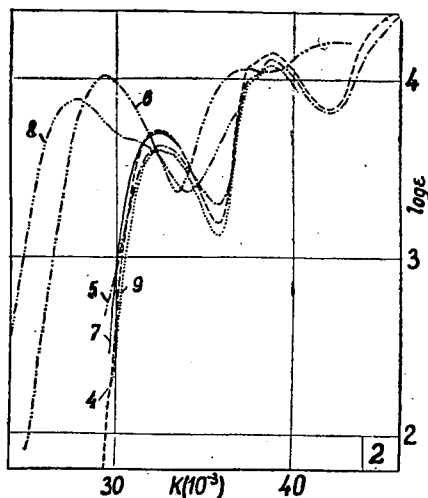


Fig. 2. Kurve 4: SAO in Äthylalkohol ($cc = 0,000175$); Kurve 5: SAO in Äthylalkohol + 0,5 M HCl ($cc = 0,0000875$); Kurve 6: SAO in Äthylalkohol + 0,5 M NaOH ($cc = 0,0000875$); Kurve 7: SAO in Pyridin ($cc = 0,000583$); Kurve 8: SAO in Äthylend.amin ($cc = 0,000583$); Kurve 9: SAO in Eisessig ($cc = 0,000583$)

Bezüglich des Mechanismus der Lichtabsorption dieser Verbindungen in Ermangelung quantenmechanischer Berechnungen können natürlich keine konkreten Feststellungen gemacht werden, hinsichtlich der gefundenen Banden des Komplexes können aber gewisse Folgerungen gezogen werden.

B) *Absorptionsspektren der Komplexe.* In alkoholischen Lösungen des Komplexes bis-(8-OH-Chinolin)VO.OH [I] durch Esterbindung kommen neue Verbindungen zustande [14], die mit der Vergrößerung der Zahl der C-Atome der Alkohole in Form je besser definierter Kristallen isoliert werden können (Fig. 3—7) und im Gegensatz zur Ausgangsverbindung in allen organischen Verbindungen gut lösbar sind. Die Struktur des Komplexes [I] bzw. die seiner Ester kann wie folgt angegeben werden:

Fig. 3. Mikrophotographie
der Esterkristalle |II|

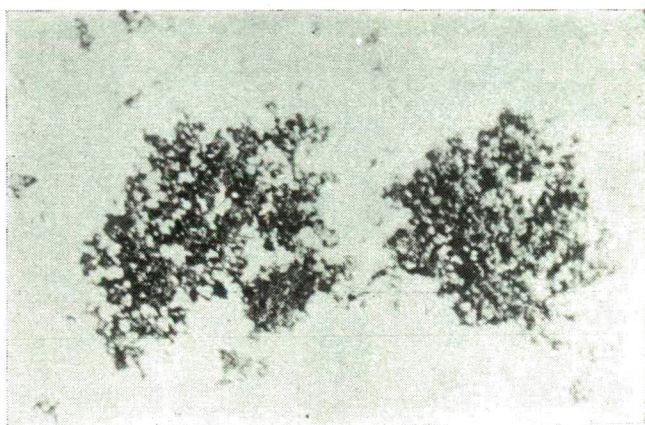


Fig. 4. Mikrophotographie
der Esterkristalle |III|



Fig. 5. Mikrophotographie
der Esterkristalle |IV|



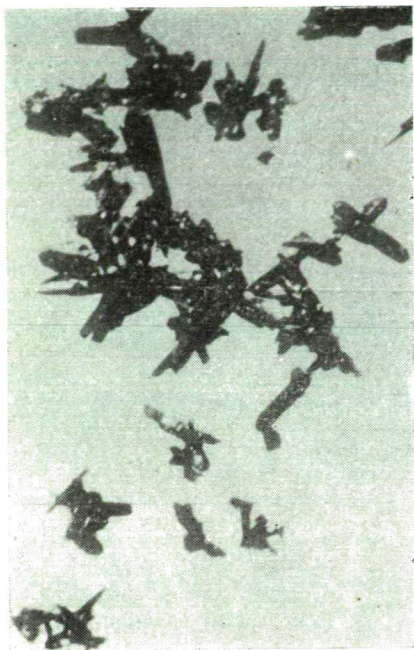


Fig. 6. Mikrophotographie
der Esterkristalle |V|

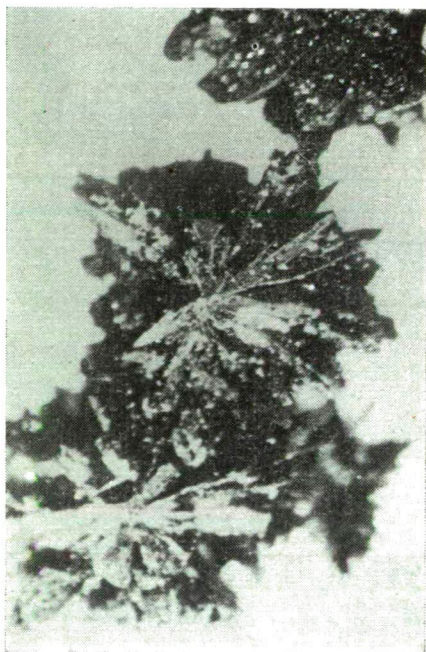
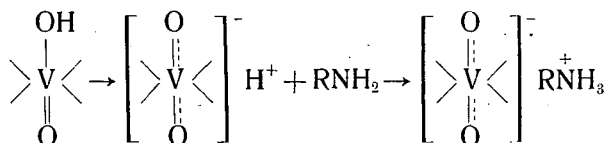


Fig. 7. Mikrophotographie
der Esterkristalle |VI|

In Anwesenheit von verschiedenen Aminen wandelt sich die lila-rötlich Farbe in gelb um, dementsprechend ändert sich wesentlich auch das Absorptionsspektrum [15]. Hier muß man folgender Umwandlung Rechnung tragen [14]:



Die Banden und Inflexionen die wahrscheinlich dem gebundenen Liganden und dem Elektronenübersprungsprozeß zwischen Metall und Ligand zugeordnet werden können, erscheinen nur unterhalb 400 m μ (Tabelle 2).

Der Komplex [I] löst sich in organischen Säuren mit blau-lila Farbe. Im Falle von Eisessig als Lösungsmittel tritt bei 610 m μ eine breite, intensive Bande (Fig. 9, Kurven 15—19), deren Intensität sich linear mit der Konzentration des dem System zugesetzten Wassers vermindert [15]. Von der Konzentration cca 2,2 Mol H₂O an hat das Spektrum denselben Verlauf, wie die in säurer Lösung aufgenommene Kurve des Oxins, der Komplex zersetzt sich. Im Falle starker Säuren soll man wahrscheinlich der von BIELIG und BAYER [16] angenommenen Additionsverbindung Rechnung tragen. Die (roten) alkoholischen Lösungen der Verbindungen [II]—[VI] zeigen in Anwesenheit von Eisessig keine Änderung. Wird Alkohol den blauen Lösungen dieser Komplexe in Eisessig zugesetzt, so kann eine Farbumwandlung blau-rot beobachtet werden, in Anwesenheit von Alkohol kommen also stärkere Bindungen zustande, als im Falle der Ausbildung des Säuren-Adduktes. Bei wachsender Wasserkonzentration tritt eine sich vergrößernde Dissoziation des Eisessigs und damit die Zersetzung des Komplexes auf. Die Erhöhung der Zahl der C-Atome des Alkohols verursacht eine geringfügige Verschiebung der Bande in Richtung der längeren Wellen. In Anwesenheit von HCl bzw. NaOH erhält man wegen der Zersetzung des Komplexes, das insäurer bzw. alkalischer Lösung aufgenommene Spektrum des Oxins (Tabelle 2).

Nach der Auflösung der Verbindungen [II]—[VI] in Pyridin kann eine Farbumwandlung rot-gelb beobachtet werden. Die Umwandlung geht bei den einzelnen Komplexen mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich (Tabelle 3) [15], das Endprodukt ist aber — auf Grund der Identität der Spektren — in allen Fällen als identisch anzusehen (Tabelle 2). Die Werte

Tabelle 3

No	$k \cdot 10^3$			ΔH kcal/Mol	$-\Delta S$ cal/Grad	ΔF kcal/Mol
	25°	35°	45°			
[II]	6,56	14,22	27,01	13,3	23,9	20,8
[III]	4,91	10,30	21,57	13,9	22,4	20,7
[IV]	2,39	6,08	14,13	16,7	14,7	21,1
[V]	2,49	6,15	13,00	15,5	15,3	20,2

Tabelle 4

No	0°	10°	20°	30°	40°
[II]	0,055	0,059	0,065	0,071	0,078
[III]	0,400	0,397	0,390	0,386	0,384
[IV]	0,557	0,542	0,518	0,493	0,477
[V]	0,540	0,537	0,510	0,479	0,450
[VI]	0,615	0,602	0,578	0,545	0,502

der Geschwindigkeitskonstanten wachsen in der Reihenfolge [II]-[III]-[IV]-[V]; die Abhängigkeit des Wertes $\log k$ von $1/T$ ergibt in guter Näherung eine Gerade [15].

Die Extinktion der Komplexe [II]-[VI] zeigt eine interessante Temperaturabhängigkeit. Wie es in Tabelle 4 ersichtlich ist, vergrößert sich die

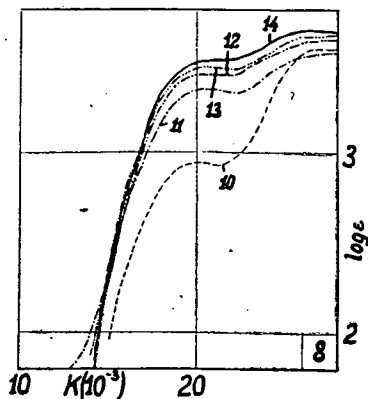


Fig. 8. Kurve 10: [II] in Methylalkohol ($cc=0,000207$); Kurve 11: [III] in Äthylalkohol ($cc=0,0001995$); Kurve 12: [IV] in Propylalkohol ($cc=0,000193$); Kurve 13: [V] in Butylalkohol ($cc=0,000187$); Kurve 14: [VI] in Amylalkohol ($cc=0,000180$)

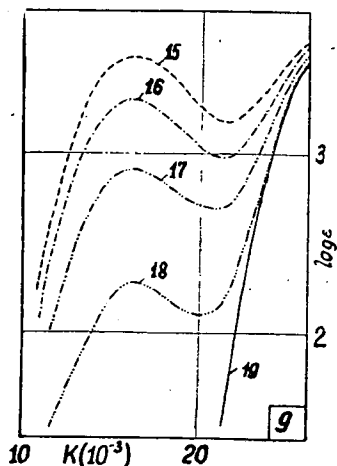
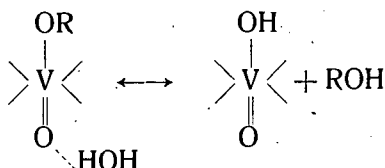


Fig. 9. [I] in Eisessig. Kurve 15: + 0 M H_2O ($cc=0,000215$); Kurve 16: + 0,425 M H_2O ($cc=0,000210$); Kurve 17: + 0,875 M H_2O ($cc=0,000206$); Kurve 18: + 1,75 M H_2O ($cc=0,0001935$); Kurve 19: + 2,25 M H_2O ($cc=0,0001935$)

Extinktion in Falle der Verbindung [II] nur wenig, in der Reihenfolge [III]-[VI] zeigt sie dagegen eine Verminderung, in wachsendem Maße. Die beobachteten Änderungen überschreiten die Wirkung der von Volumerhöhung der Lösung herrührenden Konzentrationsabnahme und sind unseres Erachtens

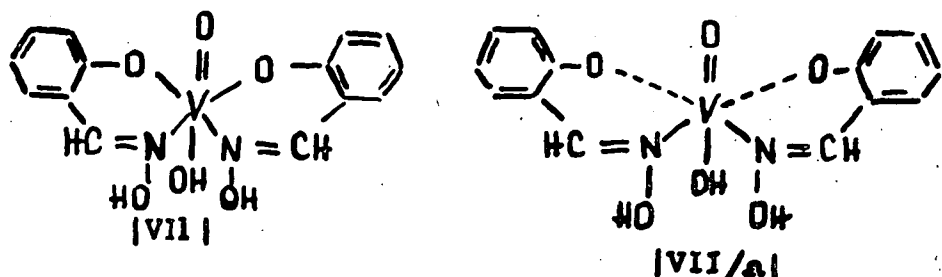
in erster Reihe auf den Prozeß



zurückzuführen.

JÖRGENSEN [17] hat beim Komplex Ir (III)-Pyridin eine neue Bande um 29000—35000 K beobachtet, die er dem Elektronenübersprung vom Zentralion auf die π -Bahn des Pyridins zuschreibt. Mit Betrachtung auch des hohen Valenzzustandes des Zentralions kann der Gedanke auch bei den hier untersuchten Verbindungen, bezüglich des Ursprungs der hohen Banden auf dem sichtbaren Spektralgebiete, auftauchen, daß auch diese Banden einem ähnlichen Elektronenübersprungsprozeß zugeordnet werden können, der zwischen dem entsprechenden Atom der gebundenen Liganden und dem Zentralion vor sich geht.

Die Struktur des V(V)-Komplexes von SAO [VII] kann folgendermaßen angegeben werden [18]:



Die Farbumwandlung von lila in rötlich-braun schreibt man dem Übergang von [VII] in [VII/a] zu, welcher im Falle eines apolaren Lösungsmittels beobachtet wurde. Es wurde angenommen [18], daß [VII/a] ein sogenannter normaler Komplex, [VII] dagegen ein Eindringungskomplex ist. Gleichgewichtsmessungen nach ist die Form [VII] an Energie ärmer und ihre Umwandlung in die Form [VII/a] ist ein endothermer Prozeß.

Im Gegensatz zu den Komplexen [I]–[VI], haben die Absorptionsspektren der alkoholischen Lösungen von [VII] denselben Verlauf, wie die Kurve von SAO (Tabelle 5; Fig. 10, Kurve 20). Die charakteristischen Banden des gebundenen Radikals erscheinen um 305 und 256–260 $m\mu$, ungefähr mit den zu erwartenden Höhen. Um 400 $m\mu$ findet man gleichfalls eine sich von $\log \epsilon = 2,2$ bis $\log \epsilon = 2,7$ ändernde Vorbande, die aber keine solchartige Regelmäßigkeit aufweist, die wir bei den Komplexen [II]–[VI] beobachtet haben. Als Resultat einer Behandlung in Alkohol, konnten wir keine Esterbildung ausweisen. Die Verbindung ist oberhalb etwa 500 $m\mu$ ganz lichtdurchlässig.

Tabelle 5
VO.OH (SaOX)₂ in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	m μ und log ϵ			
Methylalkohol	—	397 (2,72)	305 (3,89)	256 (4,35)
Äthylalkohol	—	395 (2,22)	355 (4,03)	258 (4,47)
Propylalkohol	—	[395 (2,38)]	305 (3,94)	257 (4,39)
Butylalkohol	—	[400 (2,44)]	305 (3,94)	258 (4,38)
Amylalkohol	—	405 (2,22)	305 (4,00)	260 (4,40)
Äthylalkohol-HCl	—	—	308 (3,75)	258 (4,20)
Äthylalkohol-NaOH	—	—	340 (4,17)	270 (4,40)
Pyridin	525 (2,63)	[355 (3,45)]	310 (3,95)	—
Äthylendiamin	—	367 (4,19)	—	—
i-Propylamin	—	356 (3,43)	310 (4,11)	—
n-Amylamin	—	350 (3,25)	311 (4,03)	—
Benzylamin	—	345 (3,36)	310 (3,96)	—
Dioxan	[550 (2,76)]	—	302 (4,15)	259 (4,45)
Eisessig	—	—	308 (3,96)	258 (4,43)
Kloroform	—	[380 (2,90)]	320 (3,95)	262 (4,41)

Die längerwellige Bande des in Pyridin, i-Propylamin (Fig. 10, Kurve 21), Benzylamin und n-Amylamin gelösten Komplexes findet man verschoben auf 310 m μ , in der Umgebung von 350 m μ tritt aber in allen Fällen eine ausgeprägte Inflexion auf. In Pyridin

ist auch die schon erwähnte Vorbandestark verschoben zu finden (Tabelle 5). Es ist interessant, daß die Ligandbande in Äthylendiamin (Fig. 10, Kurve 22) stark verschoben, bei 367 m μ erscheint.

Die Lagen der in Eisessig, in HCl, bzw. NaOH enthaltenen Lösungen auftretenden Banden sind beinahe identisch mit denen der Banden von SAO (Tabelle 5). In diesem Falle bildet sich also keine dem Komplex [I] ähnliche Additionsverbindung; der Komplex zersetzt sich in allen drei Fällen gänzlich. Die Entscheidung der Frage, warum die Verhaltung dieser zwei Komplexe so verschieden ist, erfordert noch eine weitere eingehende Untersuchung.

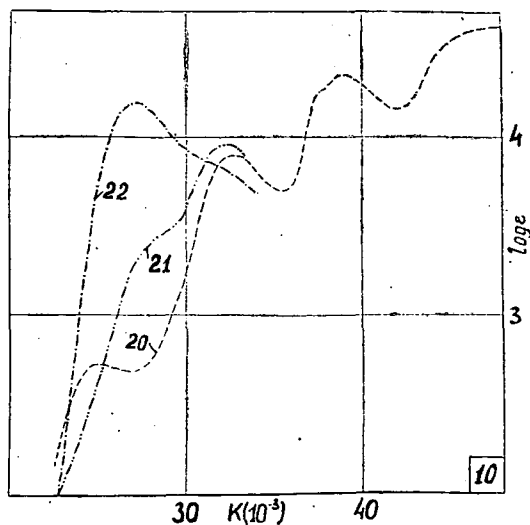


Fig. 10.

Kurve 20: VII in Methylalkohol (cc = 0,000241);
Kurve 21: VII in i-Propylamin (cc = 0,000241);
Kurve 22: VII in Äthylendiamin (cc = 0,000241)

3. Experimentelles

Die Komplexe wurden nach Literaturangaben [14], [16]—[18] hergestellt, ihre Reinheit wurden durch N-Analyse kontrolliert. Die Absorptionsspektren wurden unter Anwendung von Quarzküvetten der Dicke 10, 1,0 und 0,1 cm, mit Hilfe eines Beckmanschen DU-Spektralphotometers aufgenommen. Die Lösungsmitteln wurden auf die gewöhnliche Weise gereinigt.

Der Ablauf der Reaktion zwischen Pyridin und den Estern wurde spektralphotometrisch untersucht; die Messungen ereigneten sich bei 25, 35 und 45°C, 480 m μ und bei konstanter Esterkonzentration. Die Geschwindigkeitskonstanten berechneten sich aus den spezifischen Extinktionen der in den entsprechenden Alkoholen und in Pyridin gelösten Ester, bzw. in Kenntnis der während der Umwandlung gemessenen Extinktionen und der Ausgangskonzentrationen.

* * *

Herrn Prof. Dr. Á. KISS, korrespondierendem Mitglied der Akademie, für die stetige Förderung unserer Arbeit sei auch hier der beste Dank ausgesprochen. Wir sagen Dr. J. HÍRES für die wertvollen Diskussionen und Dr. GY. GRASSELY für die Fertigstellung der Mikrophotographie vielen Dank.

Literatur

- [1] Jörgensen, C. K.: Report to the Xth Solvay Council, Brussels, 1956.
- [2] Orgel, L. E.: J. Chem. Soc., 4756 (1952).
- [3] Ballhausen, C. J.: Kgl. Danske Vid. Selskab. Math. phys. Medd. 29, No 8 (1955).
- [4] Ilse, F. E., H. Hartmann: Z. Naturforschg. 6a, 751 (1951).
- [5] Hartmann, H., H. L. Schläfer: Z. Naturforschg. 6a, 754 (1951).
- [6] Ballhausen, C. J., A. D. Liehr: Mol. Physics 2, 123 (1959).
- [7] Liehr, A. D., C. J. Ballhausen: Annales of Physics 6, 134 (1959).
- [8] Jörgensen, C. K.: Acta Chem. Scand. 11, 73 (1957).
- [9] Császár, J.: Magyar Kémiai Folyóirat 64, 138 (1958).
- [10] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. 2, 329 (1949); 6, 47 (1955); Acta Chim. Hung. 8, 345 (1956).
- [11] Kiss, Á. I.: Acta Chim Hung. 5, 1 (1954).
- [12] Fügedi, K.: Diplomarbeit, Szeged, 1959.
- [13] Kiss, Á., P. Csokán, G. Nyiri: Z. physik. Chem. 190, 65 (1942).
- [14] Blair, J., D. A. Pantony, G. J. Minkoff: J. Inorg. Nuclear Chem. 5, 316 (1958).
- [15] Balog, J., J. Császár: Magyar Kémiai Folyóirat (im Druck).
- [16] Bietig, H. J., E. Bayer: Liebigs Ann. 584, 96 (1953).
- [17] Jörgensen, C. K.: Acta Chem. Scand. 11, 166 (1957).
- [18] Bietig, H. J., H. Möllinger: Liebigs Ann. 605, 117 (1957).

ДАННЫЕ О ХИМИИ КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ (V) В ЧАСТНОСТИ,
ОБ ИХ АБСОРПЦИОННЫХ СПЕКТРАХ

И. Часар и И. Билэг

Были рассмотрены абсорпционные спектры 8-ОН-хинолина и альдоксима салицила, а также их комплексов ванадия, в частности действие растворителя. Было установлено:

1) Интенсивность длиноволновой полосы перескакивания электрона, наблюдаемой в спектре эфиров комплекса 8-ОН-хинолина-V(V), поднимается в ряде метил-этил-бутил-пропил-амила.

2. В пиридине эфиры превращаются в аддитивное соединение с разной скоростью. Значение постоянных скоростей изменяется в ряде метил > этил > пропил \cong бутила.

3. В ледяном уксусе при 610 m μ появляется полоса большой интенсивности, интенсивность которой линейно уменьшается в возрастании концентрации воды.

4. Спектр комплекса альдоксима салицила имеет такое же строение, как связанный радикал.

5. В случае комплекса альдоксима салицила-V(V) образования эфира не удалось обнаружить; в ледяном уксусе комплекс распадается.